

希土類硼炭化物(RB_2C_2 及び RB_4)における磁気双極子と電気四極子の秩序と揺らぎの研究

著者	奥山 大輔
号	50
学位授与番号	2308
URL	http://hdl.handle.net/10097/39367

氏名・(本籍)	おく やま だい すけ 奥 山 大 輔
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2308号
学位授与年月日	平成19年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	希土類硼炭化物 (RB_2C_2 及び RB_4) における磁気双極子と電気四極子の秩序と揺らぎの研究
論文審査委員	(主査) 教授 小野寺 秀 也 教授 倉 本 義 夫, 青 木 晴 善, 村 上 洋 一 助教授 岩 佐 和 晃

論文目次

第1章 序論

1.1 序

1.2 多極子の影響を表す物質群

1.2.1 多極子とは

1.2.2 単体希土類金属Tb, Dy, Hoの磁性

1.2.3 希土類モノプニクタイトの磁気双極子及び電気四極子の相互作用

1.2.4 CeB_6 , TmTe で観測されている電気四極子秩序

1.3 RB_6 と RB_2C_2 における磁気双極子と電気四極子の秩序状態

1.3.1 RB_6 ($\text{R}=\text{Tb, Dy, Ho}$) の磁気双極子と電気四極子の秩序

1.3.2 RB_2C_2 ($\text{R}=\text{Tb, Dy, Ho}$) における磁気双極子秩序と電気四極子の秩序の競合

1.4 フラストレーション格子 RB_4 と RB_2C の磁気と電気四極子の状態

1.4.1 RB_4 ($\text{R}=\text{Tb, Dy, Ho}$) における磁気的特性

1.4.2 RB_2C ($\text{R}=\text{Dy, Ho}$) の異常磁気特性

1.4.3 幾何学的フラストレーションを有する物質群の特異な特性

1.4.4 RB_6 , RB_4 , RB_2C_2 , RB_2C の磁気双極子と電気四極子の秩序状態の比較

1.5 研究目的

1.6 この論文の構成

第2章 試料育成と実験手法

2.1 単結晶の育成：固相反応法及び帯域浮遊法

2.1.1 固相反応法による粉末多結晶 RB_4 の作製

2.1.2 帯域浮遊法による単結晶 RB_4 の作製

2.1.3 結晶の切り出し及び成形

2.2 作製した結晶の評価

2.2.1 粉末X線回析装置による多結晶試料の構造の評価

- 2.2.2 Laue 写真による単結晶の評価
- 2.2.3 SQUID 磁束計を用いた単結晶の磁化の評価
- 2.2.4 RB_2C_2 の単結晶試料について

2.3 非共鳴及び共鳴 X 線散乱の原理と実験方法

- 2.3.1 共鳴 X 線散乱の原理
- 2.3.2 特製 X 線を用いた X 線散乱実験
- 2.3.3 放射光を用いた共鳴 X 線散乱の実験

2.4 中性子弾性散乱と非弾性散乱

- 2.4.1 中性子弾性散乱の原理について
- 2.4.2 中性子（非）弾性散乱実験
- 2.4.3 粉末中性子回析実験

第3章 実験結果

3.1 TbB_2C_2 の磁気及び電気四極子秩序状態の磁場変化

- 3.1.1 TbB_2C_2 の実験の序言
- 3.1.2 TbB_2C_2 における無磁場での共鳴 X 線散乱実験
- 3.1.3 TbB_2C_2 における磁場中での共鳴 X 線散乱実験
- 3.1.4 TbB_2C_2 の磁気秩序相と磁場誘起電気四極子秩序相の秩序状態の比較

3.2 DyB_4 の磁気及び電気四極子の秩序状態の観測

- 3.2.1 DyB_4 の X 線散乱
- 3.2.2 DyB_4 の共鳴 X 線散乱
- 3.2.3 Dy^{11}B_4 の中性子弾性散乱
- 3.2.4 DyB_4 の散乱実験から見た磁気及び電気四極子の秩序状態

3.3 HoB_4 の磁気及び電気四極子の秩序状態の観測

- 3.3.1 HoB_4 の X 線散乱
- 3.3.2 HoB_4 の共鳴 X 線散乱
- 3.3.3 Ho^{11}B_4 の中性子弾性散乱
- 3.3.4 Ho^{11}B_4 の中性子非弾性散乱
- 3.3.5 HoB_4 の散乱実験から見た磁気及び電気四極子の秩序状態

3.4 TbB_4 の磁気及び電気四極子の秩序状態の観測

- 3.4.1 TbB_4 の X 線散乱
- 3.4.2 Tb^{11}B_4 の粉末中性子散乱
- 3.4.3 TbB_4 の散乱実験から見た磁気及び電気四極子の秩序状態

第4章 考察

4.1 RB_4 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) の磁気及び電気四極子の秩序状態の特徴

- 4.1.1 本実験より明らかになった RB_4 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) の秩序状態及び秩序構造

4.2 RB_2C_2 と RB_4 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) の比較

- 4.2.1 希土類硼炭化物で観測されている磁気双極子及び電気四極子の秩序状態の比較
- 4.2.2 磁気双極子及び電気四極子の 2 体間相互作用
- 4.2.3 磁気双極子秩序の安定構造と電気四極子秩序の安定構造の競合
- 4.2.4 RB_2C_2 と RB_4 の局所異方性
- 4.2.5 RB_4 の磁気双極子と電気四極子に対する幾何学的フラストレーションの影響

4.2.6 結晶場基底状態の秩序現象に対する影響

第5章 まとめと結論

5.1 本研究のまとめ

5.2 結論

5.3 今後の課題

5.3.1 RB_4 における幾何学的なフラストレーションに関する課題

5.3.2 RB_4 の他の問題点, 更なる発展

5.3.3 2次元性が強くフラストレーション格子を持つ RB_2C_2 への展開

5.3.4 RB_6 ($R=Tb, Dy, Ho$) における散乱実験の必要性

1. Introduction

The magnetic moment and anisotropy of charge distribution in the system with the localized $4f$ electron orbit is mostly represented by the magnetic dipolar and electric quadrupolar moment. For example, in the rare earth metal, the interaction of the magnetic dipolar moments causes the magnetic ordered state. In CeB_6 and $TmTe$, the quadrupolar interaction is stronger than magnetic interaction, resulting in a higher transition temperature of the electric quadrupolar order than that of the magnetic order.

Rare earth boroncarbide, RB_2C_2 , RB_4 have been attracted much interest that the magnetic and quadrupole order take place.

In contrast, the configurations of the rare earth ions in c plane of RB_4 is described by a combination of squares and triangles of rare earth ions, so called Shastry-Sutherland lattice (SSL), shown in Fig. 1. It is interesting that novel ordered states is expected to be observed in these compounds from the viewpoint of the effect of the geometrical frustration.

In my work, I have studied the ordered structure and mechanism of the magnetic dipolar and electric quadrupolar orders in the compounds of RB_2C_2 and RB_4 .

2. Experiment

X-ray and neutron scattering experiments were performed for the investigation for the static and dynamic structures of the magnetic dipolar and electric quadrupolar orders. The single crystals of RB_4 were grown by the floating zone method using a high-frequency furnace.

3. Experimental results

• TbB_4

From the analysis of neutron powder diffraction, the noncollinear magnetic ordered structure of the configuration of vortex $\langle J_i \rangle$, which is the magnetic dipolar moment in c plane, was observed in phase II (mesophase). In phase III (minimum temperature), the

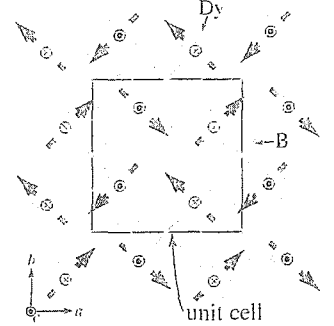


Fig. 1: The magnetic dipolar and electric quadrupolar ordered structure in phase II and phase III of DyB_4 . Ellipses with light and dark shades represent the charge distributions that are extended above and below the plane of the paper, respectively. Arrows represent the magnetic moments.

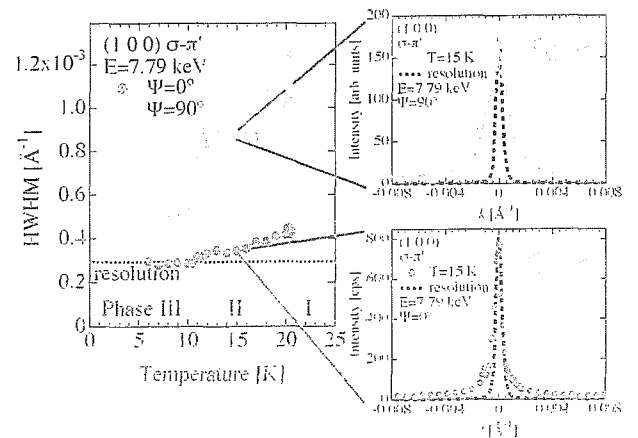


Fig. 2: The temperature dependences of HWHM and the peak profiles of $(1\ 0\ 0)$ reflection observed by resonant x-ray scattering. The peak profiles of sharp $\langle J_i \rangle$ and broad $\langle J_i \rangle$ components represent the long range order and short range order, respectively.

magnetic ordered structure was modified, where the electric ferroquadrupolar $\langle O_{zz} \rangle$ order takes place. The order was observed by x-ray diffraction as the structural phase transition from tetragonal to orthorhombic.

• DyB₁

From the analysis of resonant x-ray scattering, the tiny magnetic dipolar $\langle J_x \rangle$ ordered component was observed with the magnetic dipolar $\langle J_z \rangle$ component in phase II. This $\langle J_x \rangle$ component suggests the short range order shown in Fig. 2. In phase III, the phase transition from tetragonal to monoclinic, which favors the electric $\langle O_{xx} \rangle$ ordered state, takes place, resulting in the coexistence phase of magnetic and quadrupolar order. The magnetic dipolar and electric quadrupolar ordered structure is shown in Fig. 1.

• HoB₁

From neutron scattering, the very broad diffuse scatterings at two points (0 0 0.424) and (1 0 0) were observed (Fig. 3). At (0 0 0.424), there is the very broad diffuse scattering and table like diffuse scattering in phase I. At (1 0 1) that is equivalent the (1 0 0)

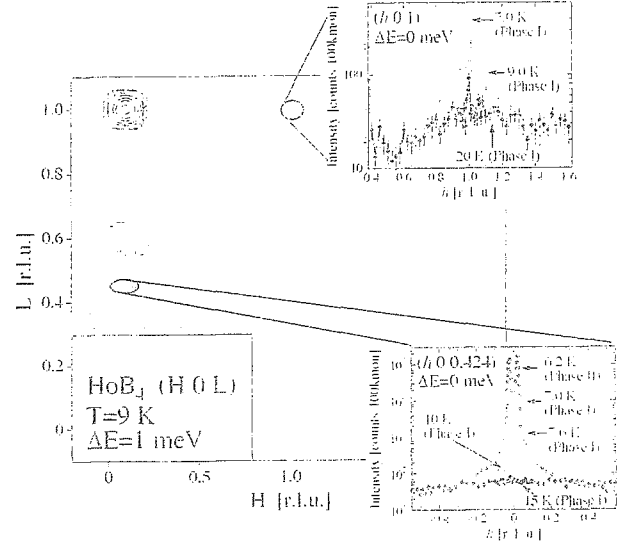


Fig. 3: The very broad diffuse scattering observed at (0 0 0.424) and (1 0 0) in phase II of HoB₄. The peak profiles of the diffuse scatterings were also indicated.

reflection, the very broad diffuse scattering and the sharp reflection were observed in phase I. In phase II, the (0.022 0.022 0.424) satellite reflection was observed on the very broad diffuse scattering at (0 0 0.424). In phase III, the peak intensity of the (1 0 0) reflection appeared steeply like a first order transition, although the diffuse and satellite reflections disappeared. Furthermore, the magnetic dipolar and electric quadrupolar ordered structure in phase III is very similar to that in phase III of DyB₁.

4. Discussion

• A competition of the ordered structures in RB₂C₂ and RB₁

I examine the competition of the magnetic dipolar and electric quadrupolar stable ordered structure for purposes of the understanding of the factor of colorful ordered phenomena in the system of RB₂C₂ and RB₁. At RB₂C₂, there is the competition of antiferroquadrupolar order and antiferromagnetic order, resulting in the abnormal magnetic dipolar and electric quadrupolar ordered states. In contrast, in phase III of DyB₁ and HoB₁ of RB₁, there is no competition between the magnetic dipolar and electric quadrupolar stable ordered structure shown in Fig. 1.

Therefore, the colorful ordered phenomena of RB₂C₂ are caused by the competition of the magnetic dipolar and electric quadrupolar order.

• The effect of geometrical frustration at RB₁

I examine the effect of geometrical frustration for the understanding of short range ordered state observed in phase II of DyB₁ and phase II and phase I of HoB₁. In Figure 4, nearest neighbour (J_1) is indicated by heavy line; second nearest neighbour (J_2) is indicated by dotted line; fourth nearest neighbour (J_4) is indicated by thin line; third nearest neighbour (J_3) is the interaction of interplane.

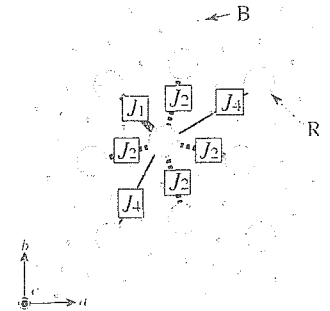


Fig. 4: The configuration of neighbour interaction of J_1 , J_2 , J_3 , J_4 . J_3 is the interaction of interplane.

In the SSL of RB₁, the ordered state is not decided without the interaction of J_1 , J_2 , J_3 , and J_4 . I guess that since the

interaction of J_4 is weaker than other interaction J_1 and J_2 , the ordered state is not determined, which is so called frustration state.

In this work, I suggest that the factor of colorful ordered phenomena of RB_2C_2 and RB_4 originates from the competition of the magnetic dipolar and electric quadrupolar order and the geometrical frustration.

論文審査の結果の要旨

奥山大輔提出の論文は、共鳴X線散乱、中性子散乱実験等によって正方晶 RB_2C_2 及び RB_4 化合物における磁気双極子と電気四極子の秩序相転移と揺らぎについて研究を行ったものである。最近、Shastry-Sutherland格子とよばれる磁気相互作用の幾何学的フラストレーションを持つ対称性の低い RB_4 化合物の磁性における四極子相互作用の重要性が指摘されている。本論文は、その中で特に興味深い TbB_4 、 DyB_4 、 HoB_4 の単結晶を用いて複雑な磁気、四極子共存構造の決定、磁気双極子、四極子の揺らぎの観測を行い、その系統的变化を議論したものである。また、比較検討のため、一連の RB_2C_2 のうち TbB_2C_2 においても同様の実験を行っている。

3つの RB_4 化合物はともに中間相、低温相の磁気秩序相を持つ。 TbB_4 の中間相はc面内の磁気モーメントが正方格子の辺に沿って直角をなして渦状配列する反強磁性で、低温相では O_2' の強四極子秩序によって直角渦状配列が歪む。この強四極子秩序はorthorhombicへの構造相転移を伴う。 DyB_4 では磁気モーメントはc面から立ち上がる。中間相は磁気モーメントのc軸成分の反強磁性配列に加えて、極めて弱いc面内成分の反強磁性短距離秩序が存在する。低温相では O_A の強四極子秩序に伴ってc面内成分の反強磁性秩序が発達する。このc面内反強磁性は正方格子の辺に直角に配列する2-in-2-outの構造となる。 O_A の強四極子秩序はmonoclinicへの構造相転移を伴う。 HoB_4 の低温相は DyB_4 と同じ磁気構造となるが、中間相は著しく異なった様相を示す。 TbB_4 、 DyB_4 と HoB_4 の低温相の反強磁性磁気構造の伝播ベクトルは $[100]$ であるが、 HoB_4 の中間相の磁気反射は $(0\ 0\ 0.424)$ の周りの長周期構造のサテライトと台状の散漫散乱からなることが明らかとなった。常磁性相においては $(0\ 0\ 0.424)$ に加えて (100) 周りの散漫散乱も観測され、この系の磁気相互作用には異なった安定点が存在することを見出した。 RB_4 化合物の多彩な磁性を示すこれらの結果は、反強磁性、強四極子相互作用の共存に加え、幾何学的フラストレーション、1イオン磁気異方性の効果を考慮することで系統的に理解できることを示した。

これらの研究は、希土類磁性体における四極子相互作用と幾何学的フラストレーションの果たす重要な役割を明確にし、多極子物性の解明に大きな道筋を開いたものと高く評価でき、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。従って、奥山大輔提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。